

Caracterização de Rochas petrolíferas : Determinação de Carbono Orgânico Total – Combustão versus Pirólise

Thais Costa de Abreu
Bolsista PCI NM, Técnico em Química

Manuel Castro Carneiro
Orientador, Químico, D. Sc.

Resumo

A determinação do teor de carbono orgânico total (COT) é uma ferramenta essencial para a avaliação de riscos na exploração petrolífera, pois é um parâmetro utilizado para a caracterização de rochas geradoras de hidrocarbonetos, tendo em vista que, intervalos ricos em matéria orgânica são pré-requisitos básicos para acumulação de óleo e gás. Este trabalho consistiu na comparação de duas técnicas de determinação do teor de COT. Uma técnica consistiu no pré-tratamento ácido da amostra, seguido de combustão na presença de oxigênio (método de Dumas), gerando CO₂. A outra técnica não necessitou de pré-tratamento, e consistiu em uma pirólise em atmosfera de He, seguida de combustão em presença de O₂. Apesar da última técnica ter apresentado maiores concentrações de COT (cerca de 16%), ela possui muitas vantagens, tais como: menor consumo de energia, dispensa pré-tratamento da amostra e determina diversos parâmetros analíticos sobre a rocha geradora.

Introdução

O método de Dumas é basicamente uma técnica de oxidação seca (combustão) da amostra, utilizada para análise elementar de carbono, nitrogênio, enxofre e hidrogênio. O método automatizado de Dumas apresenta muitas vantagens: rapidez, análise elementar simultânea (C, N e S ou C, H e N, dependendo da configuração do equipamento) e necessita de um mínimo de pré-tratamento da amostra. Entretanto, para a determinação de carbono orgânico total (COT) é necessária uma etapa de pré-tratamento com solução de ácido clorídrico 50% v/v para remoção de carbonatos. Essa etapa é relativamente longa, exigindo pelo menos 36 horas, considerando as etapas de exposição ao ácido, lavagem e secagem da amostra.

Outro método alternativo para a determinação de COT baseia-se na determinação dos parâmetros cinéticos da rocha. O método utiliza duas etapas de tratamento térmico: uma primeira etapa de pirólise em atmosfera de hélio e uma segunda etapa oxidativa em presença de oxigênio. Na primeira etapa, são determinados os hidrocarbonetos de petróleo totais livres (vTPH ou S1), os hidrocarbonetos de petróleo totais pirolisáveis (pTPH ou S2), a temperatura máxima (Tmax) e o teor de dióxido de carbono liberado durante a pirólise em baixa temperatura (S3). Na segunda etapa, é determinado o carbono residual. A seguir é dada uma breve explicação do significado de cada parâmetro:

- Os vTPH são compostos entre C₁ a C₇₅, que vaporizam entre 50°C e 340°C, dependendo da temperatura isotérmica inicial. Estes compostos são os hidrocarbonetos livres termicamente extraíveis, presentes na rocha. A isoterma inicial pode ser mantida constante ou ser variada através de uma rampa de aquecimento;

- Os pTPH são compostos entre C₁ e C₄₀ que são craqueados entre 340°C e 650°C, usando uma pirólise isotérmica (taxa de aquecimento constante). No reservatório, são os hidrocarbonetos que resultam do craqueamento do querogênio e hidrocarbonetos livres de alto peso molecular que não vaporizam no pico S₁. A forma do pico S₂ depende do tipo de matéria orgânica. O valor de S₂ representa é diretamente proporcional ao potencial de geração de hidrocarbonetos;

- T_{max} é a temperatura no pico pTPH ou S₂, e é um parâmetro cineticamente controlado, sendo indicativo da maturidade térmica do petróleo.

- COT é carbono orgânico total, expresso em % m/m. O valor de COT é indicativo de duas frações: uma fração conversível, que representa os hidrocarbonetos já gerados (S₁) e uma fração potencial para gerar hidrocarbonetos (S₂). O valor de COT é diretamente proporcional ao potencial de geração de hidrocarbonetos.

- O valor de S₃ (miligramas de CO₂ por grama de rocha) é definido como CO₂ orgânico liberado durante a pirólise à baixa temperatura (<390°C nominal).

- O valor de S₄ (carbono residual, em mg/g) indica o potencial para gerar hidrocarbonetos e pode ser determinado pela equação: $S_4 = 10COT - [0.83(S_1 + S_2)]$. O valor de S₄ é inversamente proporcional ao potencial de geração de hidrocarbonetos.

Esse trabalho apresenta os resultados de carbono orgânico total (COT) obtidos pela técnica de combustão em atmosfera de oxigênio (método de Dumas, de oxidação seca), que utiliza o analisador elementar (AE) e pela técnica de pirólise que utiliza o SR Analyzer (SRA). Um número representativo de amostras (n = 25), previamente tratadas no CENPES, foi analisado por ambas as técnicas para determinação do teor de COT. Os resultados, em triplicata, foram estatisticamente comparados. Além disso, os valores de TPH, S₁, S₂ e T_{max} são apresentados neste trabalho.

1. Materiais e Métodos

Instrumentação

Foi utilizado um pirolisador *Source Rock Analyzer* (SRA) com S₃/TOC da Weatherford e um analisador Elementar (AE) SC 632 da LECO.

Reagentes e amostras

Foi utilizado um padrão secundário fornecido pela Weatherford (0,84 + 0,0025% de carbono total) e um padrão de solo 502-062 da LECO (carbono total = 1,26% ± 0,04%). Os gases hélio ultra-puro (99,999%) e oxigênio científico foram fornecidos pela AGA. O ar comprimido foi fornecido por um sistema de compressão e

purificação instalado pela Mig-Mag gases. Os gases CO₂ e CO utilizados para calibração do SRA, foram adquiridos da White Martins.

Procedimento

O procedimento utilizado para determinação de COT pela técnica de combustão foi idêntico àquele descrito por Carneiro *et al.* (2005). Para a determinação de COT pelo SRA, foi utilizada uma programação típica, mostrada na Figura 1, e sugerida pelo CENPES.

The screenshot shows a software window titled "Sample + Method Information" with three main sections: Sample Information, Method Information, and Calculated Values.

Sample Information	
Acquisition Date:	August 25 2009, 4:35:36 PM
Sequence File:	C:\Program Files\Thermal Station\Data\2009\08 - Agosto\AUGUST25\August 25A
Method File:	C:\Program Files\Thermal Station\RE25 300 3 25 650 3 99986.PAR
Crucible:	6
Well Name:	
SampleID:	19270-28
Depth:	
Lithology:	None
Depth Type:	None
Weight:	101
Sample Type:	None
Acquisition Type:	TPH
Instrument Name:	CETEM

Method Information	
Oven	
Initial Temp (°C):	300
Initial Time (Min):	3
Rate (°C/Min):	25,00
Final Temp (°C):	650
Final Time (Min):	3
Total Time (Min):	45,00
Oxidation	
Purge (Min):	5
Time (Min):	20
Temp (°C):	580
STD Parameters	
Name:	99986
tTemp (°C):	457,00
S2 mg/g:	8,41
S3 mg/g:	0,39
S4 mg/g:	23,99
FID	
Temp (°C):	325
Gain:	Low (10^6)
Comments:	

Calculated Values	
STD Temp Offset: -10,28	
BLK Response	
FID:	401,29mV
IR CO ₂ :	6,90V
IR CO:	5,61V
STD Response	
FID S2:	6,26E+7
IR S3 (CO ₂):	2,17E+8
IR S4 (CO+CO ₂):	6,98E+8

At the bottom of the window, there is a checkbox for "Show ToolTips" and a "Close" button.

Figura 1. Informações típicas dos procedimentos de pirólise e oxidação da rocha no SRA.

2. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta as concentrações de COT de 25 amostras de testemunho de sondagem, obtidas pelas técnicas de AE e SRA. Os resultados foram comparados estatisticamente aplicando-se o teste *t* de Student, para $n = 3$. A maioria dos valores de COT obtidos pelo SRA foi cerca de 16% maior que os valores obtidos pelo AE. Também, os valores de COT obtidos pelo SRA apresentaram maiores dispersões. Os desvios-padrão relativos entre os valores obtidos pelo SRA variaram entre 1 e 32%, enquanto que para aqueles obtidos pelo AE, variaram entre 0,0 e 10%. Somente quatro amostras (19988, 19991, 20002 e 20001) apresentaram valores semelhantes de COT, determinado pelos dois métodos (AE e SRA). Observamos que não há correlação entre os valores dos parâmetros cinéticos das rochas e COT.

A Figura 2 apresenta perfis típicos obtidos no SRA para a amostra 19999.

3. Conclusão

Os resultados foram comparados estatisticamente aplicando-se o teste *t* de Student, para $n = 3$. A maioria dos valores de COT obtidos pelo SRA foi cerca de 16% maior que os valores obtidos pelo AE. Também, os valores de COT obtidos pelo SRA apresentaram maiores dispersões. Os desvios-padrão relativos obtidos pelo SRA variaram entre 1 e 32%, enquanto que para aqueles obtidos pelo AE, variaram entre 0,0 e 10%.

Somente quatro amostras (19988, 19991, 20002 e 20001) apresentaram valores semelhantes de COT, determinados pelos dois métodos (AE e SRA). Entretanto, observamos que não há correlação entre os valores dos parâmetros cinéticos das rochas e COT, o que poderia explicar a semelhança dos valores de COT.

Tabela 1. Resultados de COT obtidos no AE e SRA e parâmetros de cinética da rocha obtidos no SRA

Amostra	AE (COT %)			SRA (COT%)		S1	S2	S3
	Média	s	ES	Média	s	mg/g	mg/g	mg/g
18699	1,15	0,01	Não	1,58	0,04	0,06	1,54	0,36
19168	1,03	0,01	Não	1,66	0,04	7,78	2,63	1,86
19262	1,09	0,01	Não	1,35	0,03	0,13	1,47	0,46
19967	27,20	2,26	Não	18,74	2,87	48,5	91,8	3,70
19270	N.d.		-	14,84	1,39	1,85	173,2	1,68
19984	3,96	0,09	Não	6,61	0,08	4,20	56,91	0,15
19985	1,42	0,03	Não	2,26	0,07	2,21	3,91	0,29
19986	1,41	0,01	Não	2,24	0,14	1,40	2,05	0,27
19987	2,38	0,01	Não	2,81	0,05	1,51	2,54	0,38
19988	3,71	0,09	Sim	4,04	0,15	1,37	12,75	0,72
19990	0,55	0,01	Não	0,91	0,09	0,09	0,78	0,61
19991	1,24	0,04	Sim	1,91	0,40	1,46	3,99	0,67
19992	2,27	0,01	Não	3,07	0,17	1,80	3,91	1,35
19993	1,36	0,04	Não	2,39	0,18	1,17	4,52	1,62
19994	1,33	0,00	Não	1,93	0,24	0,32	1,31	1,15
19995	1,02	0,01	Não	1,46	0,05	0,14	0,56	0,75
19996	17,00	0,28	Não	9,34	0,38	1,97	58,19	0,83
19997	N.d.		-	1,36	0,15	0,87	2,60	0,91
19998	0,58	0,1	Não	1,22	0,13	0,70	1,61	0,54
19999	1,73	0,4	Não	3,06	0,03	5,68	14,42	1,10
20000	8,85	0,11	Não	18,67	2,01	3,83	79,9	4,13
20001	14,90	1,56	Sim	15,43	2,62	3,91	62,47	7,36
20002	0,74	0,9	Sim	2,15	0,69	1,60	1,99	0,91
20003	1,88	2,3	Não	3,59	0,28	20,05	8,36	1,03
20004	4,13	0,06	Não	5,90	0,37	0,67	51,08	0,47

ES: resultados estatisticamente semelhantes quando comparados com o teste *t* de Student.

N.d.: não determinado

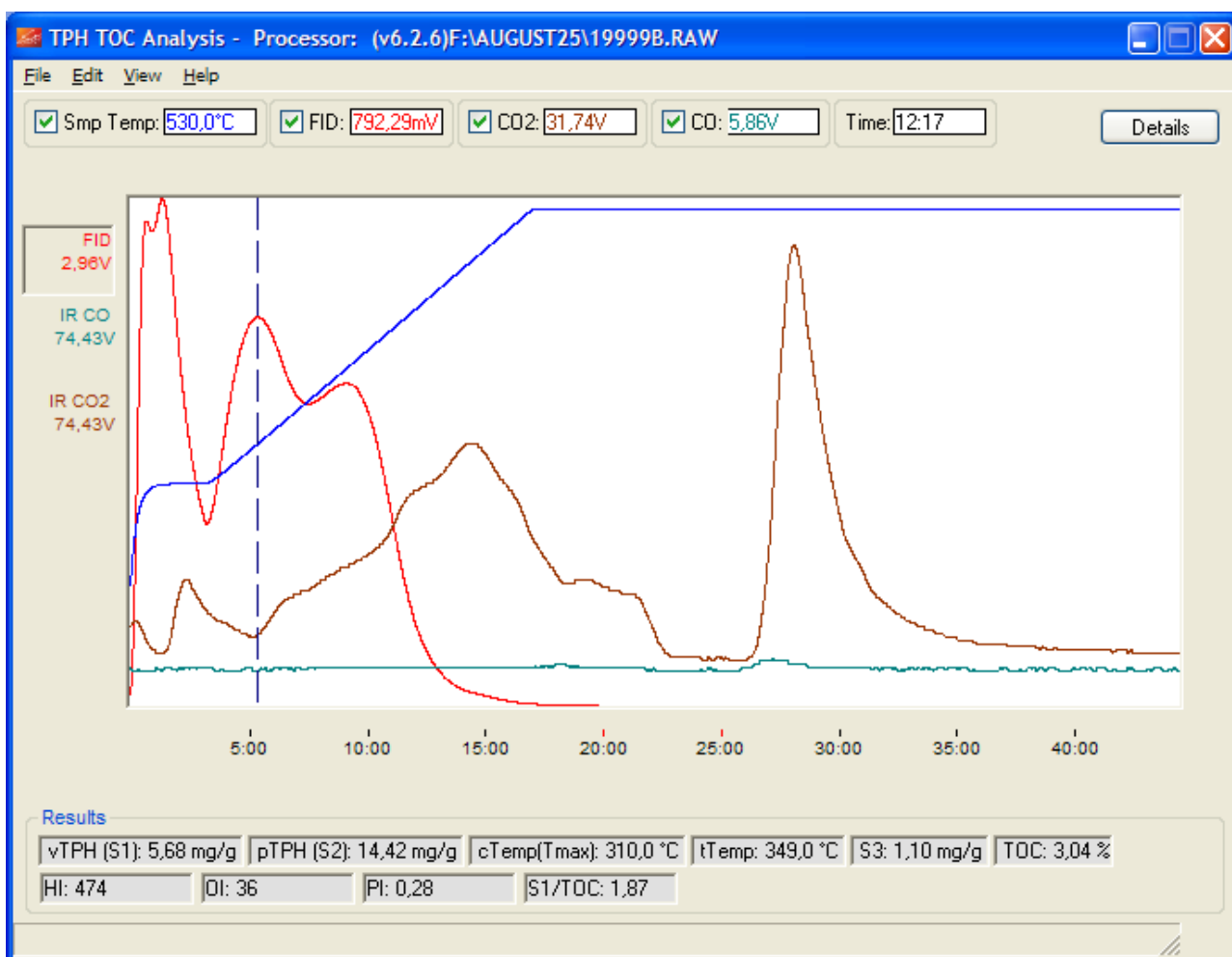


Figura 2. Perfis da amostra 19999 obtidos no SRA.

4. Agradecimentos

Ao CETEM e ao CNPq, ao meu orientador Manuel Carneiro e minha co-orientadora Maria Inês Monteiro pelas instruções e confiança em minhas capacidades.

5. Referências Bibliográficas

Carneiro, M.C., da Silva, L.I.D., Couto, M.I.C. Determinação de Carbono Orgânico Total em Amostras de Rocha, CENPES/PETROBRAS. IT 2005 - 009 - 00, Instrução de Trabalho para Determinação de Carbono Orgânico Total, 2005.

Keeney D.R. and Bremner J.M. (1967). Use of the Coleman model 29A analyser for total nitrogen analysis of soils. Soil Science, 104,(5), 358-363.

Majetovic I. (1993). Determination of carbon, hydrogen and nitrogen in soils by automated elemental analysis (dry combustion method). Communications in Soil Science and Plant Analysis, 24 (17&18), 2213-2222.